

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Increasing strength and impermeability of floors, pipes etc. - by formation of silicic acid hydrogels from silicic acid and crosslinked swellable polymer

**Patent Number : DD-235685**

*International patents classification : C04B-041/46 C08F-002/44 C08F-265/00 C09K-017/00 E02D-003/12*

**• Abstract :**

DD-235685 A The strength and impermeability of floors and constructions are increased by forming a silicic acid hydrogel from silicic acid and a crosslinked wellable organic polymer in or on the floor or construction by contacting an aq. soln. of a silicic acid gel precursor with a water soluble gel-forming vinyl monomer in the presence of (i) a redox polymerisation catalyst system, (ii) a crosslinking agent for the polymer, (iii) an organic polycarboxylic acid and opt. (iv) a gel structure modifying additive and (v) a filler. Pref. the components of the gel-forming mixt. are contacted by mixing two previously prepd. aq. solns., (a) an aq. soln. of the silicic acid precursor, the oxidising component of the redox catal system and opt. an additive and/or filler and (b) a water soluble vinyl polymer, the crosslinking agent, the polycarboxylic acid, the reducing component of the redox catalyst and opt. an additive and/or filler. The oxidising component of the redox catal system may be in masked form.

USE/ADVANTAGE - Strength and impermeability of floors and technical constructions e.g. tunnels, storage tanks and pipelines are improved esp. against ageing and misuse. The gels have a long life, are economical to produce, safe and environmentally acceptable.

GB2186879 B A method for improving the strength and impermeability of soils and engineering structures by forming a hydrogel composed of silicic acid and a crosslinked swellable organic polymer in or on the soil or structure treated, characterised in that an aq. soln. of a silicic acid gel precursor is contacted with a water-soluble gel-forming vinyl monomer in the presence of a redox polymerisation catalyst system, a crosslinking agent for the polymer obtd., an organic polycarboxylic acid, opt. an additive which modifies the structure of the gel formed, and opt. a filling agent.

**• Publication data :**

Patent Family : DD-235685 A 19860514 DW1986-37 8p \* AP:  
1985DD-0275896 19850502  
WO8606400 A 19861106 DW1986-46 Eng AP: 1985WO-  
HU00027 19850422 DSNW: AT DE GB HU NL RO

**FR2580659** A 19861024 DW1986-49 AP:

1985FR-0008235 19850531  
ES8607454 A 19861101 DW1987-01 AP: 1985ES-0543196  
19850516  
NL8520094 A 19870302 DW1987-13 AP: 1985NL-0020094  
19850329  
DE3590726 T 19870716 DW1987-29 AP: 1985DE-3590726  
19850422  
CS8503245 A 19870611 DW1987-31  
GB2186879 A 19870826 DW1987-34 AP: 1985GB-0029182  
19850422  
HUT047629 T 19890328 DW1989-17  
GB2186879 B 19890705 DW1989-27  
AT8509058 A 19900715 DW1990-34  
Priority n° : 1985WO-HU00027 19850422; 1985DE-3590726  
19850422; 1985GB-0029182 19850422; 1985NL-0020094  
19850329

Covered countries : 10

Publications count : 11

Cited patents : DE1567776; DE1642378; DE2242713;  
FR2328804; GB1074246; GB1489976; JP58001716; SU1110873;  
SU-199791; SU-387085; SU-475002 1.Jnl.Ref

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ALAG-) ALAGI ALLAMI TANGAZDAS  
(MAGY) MTA TERMES KUTATO  
(TANG-) TANGAZDASAG ALAGI ALLAMI

Inventor(s) : BERTALAN A; CSANDE F; CZERNY G; ENGEL T;  
NAGY G; SZEKELY T

**• Accession codes :**

Accession N° : 1986-239297 [37]  
Sec. Acc. n° CPI : C1986-102974  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1986-178708

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-R01  
Derwent Classes : A93 L02 Q42

**• Update codes :**

Basic update code : 1986-37  
Equiv. update code : 1986-46; 1986-49;  
1987-01; 1987-13; 1987-29; 1987-31; 1987-  
34; 1989-17; 1989-27; 1990-34

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 580 659**

(21) N° d'enregistrement national :

**85 08235**

(51) Int Cl\* : C 09 K 17/00; E 02 D 3/12.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31 mai 1985.

(30) Priorité : HU, 22 avril 1985, n° 85/00027.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 24 octobre 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : MTA Természettudományi Kutató Labo-  
ratoriumai et Alagi Állami Tangazdaság. — HU.

(72) Inventeur(s) : Arpad Bertalan, Ferenc Csanda, Gyozo  
Czerny, Tibor Engel, Gabor Nagy et Tamas Szekeley.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,  
Schrumpf, Warcoin, Ahner.

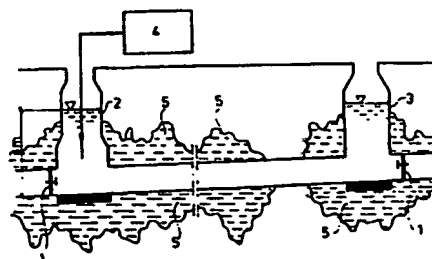
(54) Procédé d'amélioration de la résistance et de l'imperméabilité des terrains et des structures construites.

(57) L'invention concerne un procédé pour améliorer la résis-  
tance et l'imperméabilité des terrains et des structures cons-  
truites en formant un hydrogel constitué par l'acide silicique et  
un polymère organique gonflable réticulé dans ou sur le terrain  
ou la structure à traiter.

Selon l'invention, on met en contact une solution aqueuse  
d'un précurseur de gel d'acide silicique avec un monomère  
vinylique gélifiable hydrosoluble en présence :

- d'un système catalytique de polymérisation rédox;
- d'un agent réticulant pour le polymère obtenu;
- d'un acide organique polycarboxylique;
- éventuellement, d'un adjuvant qui modifie la structure du  
gel formé; et
- éventuellement, d'un agent de remplissage.

Par le procédé de l'invention, on obtient un gel stable,  
résistant et élastique.



FR 2 580 659 - A1

L'invention concerne un procédé pour améliorer la  
5 résistance et l'imperméabilité des terrains et des structures construites, en  
particulier des canalisations et des pipelines. Dans la  
description et dans les revendications, les termes "ter-  
rain" et "structure construite" s'interprètent dans le sens  
le plus large ; ces termes couvrent aussi divers réservoirs  
10 de stockage, tunnels, cavités naturelles et artificielles,  
roches, etc., et les terrains qui les entourent.

On sait bien que la plupart des structures cons-  
truites, comme les canalisations, les pipelines et les ré-  
servoirs de stockage enterrés, ne possèdent pas les carac-  
15 téristiques d'imperméabilité exigées, du fait, en partie de  
la qualité inadéquate des matériaux de construction et, en  
partie, des défauts de perméabilité des connections des  
tuyaux, ou à cause des détériorations dans les structures  
construites dues aux effets du vieillissement, du trafic,  
20 etc. On sait bien également que la réparation des structu-  
res construites, en particulier des canalisations et des  
pipelines enterrés, nécessite des investissements et une  
main d'oeuvre considérables et que le résultat est, dans la  
plupart des cas, insuffisant.

25 Le brevet hongrois n° 153 975 décrit un procédé  
simple et rapide pour améliorer la résistance et l'imper-  
méabilité des terrains et des structures construites. Se-  
lon ce procédé, on applique dans ou sur l'article à traiter  
un verre soluble ou un milieu contenant du verre soluble,  
30 puis on expose le verre soluble à l'effet de fluorure  
d'hydrogène, de tétrafluorure de silicium et/ou de silico-  
fluorure d'hydrogène. Le verre soluble, lorsqu'il entre au  
contact d'un fluorure gazeux, se gélifie rapidement et col-  
mat complètement les fuites, les fissures et les cavités.

Si on emploie ce procédé pour rendre étanches des structures construites enterrées (comme les canalisations ou les réservoirs de stockage), un avantage supplémentaire tient au fait que le verre soluble qui pénètre dans le terrain à travers les fissures se solidifie aussi, ce qui améliore le positionnement en terre de la structure et renforce le terrain qui l'entoure. Les gaz fluorés présentent l'avantage supplémentaire d'améliorer la résistance à la corrosion des éléments en béton et en béton armé.

10           Malgré ses nombreux avantages, ce procédé n'a trouvé, en pratique, qu'une application très limitée. L'élargissement de l'application de ce procédé est considérablement limité par le fait que le fluorure d'hydrogène et le tétrafluorure de silicium sont des poisons violents, leur  
15 usage étant ainsi interdit dans la plupart des pays pour des raisons de protection de l'environnement. Un autre inconvénient tient au fait que le gel d'acide silicique produit n'est pas élastique et ne peut donc pas ainsi suivre les mouvements de l'article ou du terrain traité. Comme la  
20 susceptibilité au gonflement des gels d'acide silicique n'est pas appropriée, ils ne peuvent pas colmater les nouvelles fissures formées dans le gel au cours du mouvement.

Les brevets hongrois n° 177 343, 181 056, 181 775 et 181 573 décrivent l'emploi de divers monomères organiques polymérisables, principalement les monomères acide  
25 acrylique et acrylamide, comme matériaux de départ pour les réactions de gélification. Si les gels formés à partir de ces composés sont suffisamment élastiques et présentent une bonne susceptibilité au gonflement dans l'eau, ils sont cependant relativement mous et ne peuvent supporter les effets détériorants de contraintes plus importantes. Comme  
30 inconvénient supplémentaire, la plupart des monomères utilisables comme agents gélifiants sont très coûteux et la technologie de la gélification nécessite parfois une formation et des équipements spéciaux.  
35

Les inconvénients ci-dessus sont évités par le procédé décrit dans les demandes de brevets hongrois n° 3124/82 et 967/83 en ce que le verre soluble est appliqué en combinaison avec divers polymères organiques hydrosolubles gélifiables et agents réticulants des polymères. Dans ces cas, un gel d'acide silicique précipite parallèlement à la réticulation du polymère et il se forme des gels constitués par des blocs minéraux et organiques, qui combinent les propriétés avantageuses des gels complètement organiques et des gels complètement minéraux. Dans les conditions à plus grande échelle, il s'avère cependant que le procédé est très difficile à mettre en oeuvre. Du fait de leur poids moléculaire moyen élevé, les polymères gélifiables, même en petites quantités, augmentent la viscosité de la solution de verre soluble de départ d'une façon telle que le mélange produit est très difficile à manipuler et que son application et l'élimination de l'excès implique de nombreux problèmes techniques. Parfois, la quantité de polymère nécessaire ne peut pas être introduite dans la solution de verre soluble car il se forme un mélange très épais, semblable à du miel, qui ne peut pas être appliqué sur l'article à traiter avec l'appareillage d'injection disponible. Les mélanges gélifiables ayant des viscosités appropriées de faible valeur contiennent généralement une quantité plutôt faible de polymère, rendant encore insuffisantes l'élasticité et la susceptibilité au gonflement des gels produits.

On a maintenant découvert que toutes les difficultés et tous les inconvénients esquissés ci-dessus peuvent être évités si, au lieu du polymère pré-formé, on ajoute au verre soluble les monomères qui forment le polymère gélifiable et si l'on effectue la polymérisation et la réticulation du polymère simultanément à la formation du gel d'acide silicique.

Sur la base de ce qui précède, l'invention concerne un procédé pour améliorer la résistance et l'imperméabilité

des terrains et des structures construites en formant un hydrogel constitué par de l'acide silicique et un polymère organique gonflable réticulé dans ou sur le terrain ou la structure à traiter. Selon l'invention, on met en contact  
5 une solution aqueuse d'un précurseur de gel d'acide silicique avec un monomère vinylique gélifiable hydrosoluble en présence d'un système catalytique de polymérisation rédox, d'un agent réticulant pour le polymère obtenu, d'un acide organique polycarboxylique, éventuellement d'un adjuvant  
10 qui modifie les propriétés de la matrice du gel formé et, éventuellement, d'un agent de remplissage.

Lorsqu'on met en contact la solution aqueuse d'un précurseur de gel d'acide silicique (par exemple une solution aqueuse de verre soluble) avec un monomère vinylique  
15 gélifiable hydrosoluble en présence des composants décrits ci-dessus, les processus chimiques suivants se déroulent simultanément :

- les monomères polymérisent sous l'effet du système catalyseur rédox,
- 20 - le polymère linéaire produit réagit avec l'agent réticulant pour former un gel de polymère réticulé, et
- un gel d'acide silicique se forme à partir de son précurseur sous l'effet de l'acide polycarboxylique.

Puisque ces processus chimiques se déroulent parallèlement et que tous les intermédiaires formés dans le procédé interagissent les uns sur les autres, il se forme un gel dans lequel les parties organique et minérale s'amalgament. L'aspect visuel du gel produit diffère nettement de celui des gels obtenus selon les demandes de brevets hon-  
25 grois n° 3124/82 et 967/83. Ces derniers sont opaques et les blocs organiques et minéraux se distinguent facilement dans leur structure, c'est-à-dire que l'on obtient un gel de microstructure non homogène. Au contraire, les gels préparés selon l'invention sont transparents, ce qui indique  
30 une microstructure homogène. Sur cette base, on peut sup-

poser qu'il se forme un copolymère organominéral contrairement à un mélange de blocs de polymères organiques et minéraux.

Dans le procédé de l'invention, on peut utiliser  
5 comme précurseur de gel d'acide silicique toute substance qui forme un gel d'acide silicique au contact d'un acide. Les exemples représentatifs de précurseurs de gel d'acide silicique particulièrement préférés sont les divers verres solubles (silicate de sodium, silicate de potassium, etc.),  
10 mais on peut aussi employer des silicones et polysilicates hydrosolubles tels que ceux couramment utilisés pour préparer des moules.

Parmi les monomères vinyliques gélifiables hydrosolubles, il convient de mentionner les suivants : acide  
15 acrylique, acide méthacrylique, acide itaconique, acide maléique, acide fumarique, sels et esters hydrosolubles de ces acides, acrylamide, méthacrylamide, etc. Ces monomères peuvent être employés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs.

20 Comme agents réticulants pour le polymère organique, on peut utiliser par exemple des aldéhydes (comme le glyoxal, le glutaraldéhyde, etc.) ou des composés divinyliques ou trivinyliques (comme le méthylène-bis-acrylamide, l'éthylène-bis-acrylamide, la triacryltriazine, etc.). Les  
25 agents réticulants doivent être suffisamment hydrosolubles ; leur solubilité dans l'eau doit être d'au moins 1%.

Le système catalyseur rédox employé selon l'invention est constitué par un composant oxydant et un composant réducteur. On peut employer tout système initiateur de radicaux libres connu de type rédox couramment utilisé dans  
30 la production de polymères vinyliques. Le composant oxydant peut être, par exemple, le peroxyde d'hydrogène, un persulfate alcalin ou un peracide organique hydrosoluble, tandis que le composant réducteur peut être, par exemple, une amine  
35 organique hydrosoluble, un sel hydrosoluble d'un métal à

valences multiples, un thiosulfate, un bisulfite, etc.

Les acides polycarboxyliques (à savoir les acides organiques carboxyliques comportant au moins deux groupes carboxy) utilisables dans le procédé de l'invention sont, par exemple, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide ascorbique, etc.

Le rapport pondéral du précurseur de gel d'acide silicique au monomère vinylique, calculé sur les matières sèches, peut varier sur un large domaine, par exemple de 10 : 1 à 1 : 10, de préférence de 5 : 1 à 1 : 1, mieux encore de 4 : 1 à 2 : 1. Pour des raisons économiques, on préfère employer les monomères vinyliques en faibles quantités. On a observé que l'élasticité et les propriétés de gonflement du gel demeurent essentiellement identiques à celles du gel complètement organique même avec un rapport minéral : organique élevé et, qu'en outre, plus la teneur en acide silicique du gel est élevée, plus sa résistance et sa tenue aux déformations sont élevées.

Le rapport pondéral du précurseur de gel d'acide silicique à l'acide polycarboxylique, calculé sur les matières sèches, peut varier dans des limites de 1 : 0,3 à 1 : 0,06, de préférence de 1 : 0,2 à 1 : 0,08, mieux encore environ 1 : 0,1.

La quantité d'agent réticulant, calculée par rapport au poids de monomère vinylique présent, peut être de 1 : 0,01 à 1 : 0,3, de préférence de 1 : 0,05 à 1 : 0,2.

La quantité de système catalyseur, calculée par rapport au poids de monomère vinylique présent, peut être de 1 : 0,01 à 1 : 0,5, de préférence de 1 : 0,05 à 1 : 0,3. Dans ce domaine, le système catalyseur contient de préférence les composants oxydant et réducteur en quantités quasi-équimolaires.

Le mélange gélifiable peut éventuellement contenir également un ou plusieurs adjuvants qui modifient les propriétés du gel formé. Ces adjuvants peuvent être des adju-



vants bien connus des polymères vinyliques réticulés, comme des plastifiants, des stabilisants, des inhibiteurs de décomposition, etc., parmi lesquels on mentionne la mélamine, l'urée, la monométhylolurée et la thiourée. Les quantités  
5 de ces adjuvants éventuels peuvent atteindre la quantité de monomère vinylique.

Le mélange gélifiable peut éventuellement contenir un ou plusieurs agent(s) de remplissage en général employé(s) dans de telles compositions, comme l'amiante, le sable, les cendres  
10 volantes, la bentonite, etc. La quantité de ces charges n'est pas critique et n'est limitée que par des facteurs technologiques (par exemple la facilité d'agitation et la viscosité du mélange, la facilité d'application, etc.).

Lorsqu'on met en oeuvre le procédé de l'invention  
15 dans le traitement des terrains ou des structures construites, on peut procéder de manière que les constituants du mélange gélifiable soient mélangés individuellement les uns avec les autres selon un ordre approprié, déterminé par des paramètres de compatibilité, directement sur le lieu du  
20 traitement (par exemple dans la canalisation défectueuse à réparer). On préfère particulièrement, cependant, commencer avec deux solutions aqueuses préparées au préalable et les mélanger sur le lieu du traitement. Les compositions des deux solutions aqueuses doivent être choisies de manière à  
25 ce que les deux solutions restent stables et stockables pendant une durée prolongée et qu'aucune formation prématurée de gel ne se produise. Pour choisir la composition appropriée des solutions, on doit tenir compte des paramètres de compatibilité suivants :

- 30 - le précurseur de gel d'acide silicique ne doit pas se trouver en solution commune avec l'acide polycarboxylique ;
- les deux composants du système catalyseur rédox ne doivent pas se trouver en solution commune ; et
- la solution aqueuse de monomère vinylique ne doit pas  
35 contenir le composant oxydant du système catalyseur rédox

à l'état libre (elle peut toutefois contenir le composant oxydant sous forme masquée, par exemple complexée).

Si l'on tient compte des paramètres de compatibilité ci-dessus, les deux solutions aqueuses à mélanger sur le  
5 lieu du traitement peuvent avoir, par exemple, les compositions suivantes :

Solution "A" : un précurseur de gel d'acide silicique (par exemple verre soluble), le composant oxydant du système catalyseur rédox, de l'eau ;

10 Solution "B" : le monomère vinylique hydrosoluble, un agent réticulant pour le polymère organique, un acide polycarboxylique, le composant réducteur du système catalytique rédox, de l'eau ; ou

Solution "A" : un précurseur de gel d'acide silicique, le  
15 composant réducteur du système catalyseur rédox, de l'eau;

Solution "B" : le monomère vinylique hydrosoluble, un agent réticulant pour le polymère organique, un acide polycarboxylique, le composant oxydant du système catalyseur rédox sous forme masquée (par exemple complexé avec l'urée),  
20 de l'eau.

Les adjuvants et agents de remplissage éventuels peuvent être ajoutés à l'une quelconque des solutions "A" et "B" dans la mesure où les exigences de compatibilité sont satisfaites. Ainsi, par exemple, une charge acide (par exemple les cen-  
25 dres volantes acides) ne doit pas être ajoutée à la solution du précurseur de gel d'acide silicique.

Comme on l'a mentionné ci-dessus, le procédé de l'invention peut être appliqué dans l'industrie de la construction pour améliorer la résistance et l'imperméabilité  
30 des terrains et des structures construites. Dans ce but, les constituants du mélange gélifiable - présentés, de préférence, sous forme de deux solutions aqueuses préparées au préalable - sont individuellement mélangés les uns aux autres sur le lieu du traitement, par exemple dans ou sur le  
35 terrain ou dans ou sur la structure construite. Lorsque

le terrain est destiné à être solidifié par le procédé de l'invention, on préfère introduire les deux solutions aqueuses dans les réservoirs d'un injecteur à deux réservoirs muni d'une tête de malaxage et injecter le mélange  
5 des deux solutions dans le terrain à traiter. Lorsqu'une canalisation est destinée à être réparée par le procédé de l'invention, on préfère utiliser la technique dite de "remplissage", où les deux solutions sont introduites l'une après l'autre dans la canalisation à réparer.

10 Le procédé de l'invention conserve tous les avantages majeurs des procédés connus décrits dans les brevets et demandes de brevets cités. Pareillement à ces procédés connus, il fournit une façon rapide, sûre et économique de rendre les terrains et les structures construites solides  
15 et étanches. Comparé à ces procédés connus, le procédé de l'invention présente les avantages supplémentaires suivants:  
- il ne nécessite pas de produits chimiques nuisibles à la santé ou à l'environnement ;  
- il fournit un gel résistant qui est suffisamment élas-  
20 tique et gonflable pour contrebalancer les détériorations se produisant après la réparation et dues, par exemple, aux mouvements du terrain, à l'usure causée par le trafic, etc.;  
- les mélanges gélifiants sont faciles à manipuler, le traitement ne nécessite aucun équipement spécifique ni au-  
25 cune précaution technologique spécifique ;  
- le procédé est bien moins coûteux que les procédés connus qui emploient des gels complètement organiques ;  
- la durée de vie du gel produit dépasse de beaucoup celle des gels produits par les procédés connus, ce que l'on peut  
30 attribuer à la structure de copolymère organominéral homogène du gel.

L'invention va être expliquée plus en détails à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

#### Exemple 1

35 On prépare deux solutions aqueuses ayant les com-

positions suivantes :

Solution "A" :

	eau	40 ml
	persulfate de potassium	1,8 g
5	thiourée	14 g
	solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	50 ml

Solution "B" :

	eau	80 ml
10	acide méthacrylique	16 ml
	acide tartrique	10 g
	méthylène-bis-acrylamide	0,5 g
	sulfate ferreux	0,5 g

- On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel transparent homogène se forme en 7,5 minutes.

Essai comparatif A :

On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

20 Solution "A" :

	eau	90 ml
	persulfate de potassium	1,8 g
	thiourée	14 g

Solution "B" :

25	eau	80 ml
	acide acrylique	16 ml
	acide tartrique	10 g
	méthylène-bis-acrylamide	0,5 g
	sulfate ferreux	0,5 g

- 30 Aucune des solutions ne contient de verre soluble. On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. On obtient en 12 minutes un gel complètement organique transparent homogène.

Essai comparatif B :

- 35 On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

sitions suivantes :

Solution "A" :

	eau	40 ml
	thiourée	14 g
5	solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	50 ml

Solution "B" :

	eau	80 ml
	acide acrylique	16 g
10	acide tartrique	10 g
	méthylène-bis-acrylamide	0,5 g

Comme aucun système catalyseur rédox n'est présent, aucun polymère vinylique ne peut être produit. On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel minéral opaque se forme en une minute. Le gel présente une forte synérèse.

Exemple 2

On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

20 Solution "A" :

	eau	40 ml
	persulfate de potassium	1,8 g
	thiourée	14 g
25	solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	50 ml

Solution "B" :

	eau	80 ml
	acide acrylique	16 g
	acide succinique	10 g
30	méthylène-bis-acrylamide	2 g
	sulfate ferreux	1 g

On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel transparent homogène se forme en une minute.

Exemple 3

On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

## Solution "A" :

5	eau	70 ml
	persulfate de potassium	0,9 g
	mélamine	7 g
	solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	25 ml

## 10 Solution "B" :

	eau	80 ml
	acide méthacrylique	16 ml
	acide tartrique	10 g
	méthylène-bis-acrylamide	0,5 g
15	sulfate ferreux	0,5 g

On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel transparent homogène se forme en 120 minutes.

Exemple 4

20 On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

## Solution "A" :

	eau	16 ml
	persulfate de potassium	0,8 g
25	mélamine	6 g
	solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	20 ml

## Solution "B" :

	eau	50 ml
30	acide itaconique	4 g
	sulfate ferreux	0,5 g
	méthylène-bis-acrylamide	0,5 g
	acide citrique	2 g

35 On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel transparent homogène se forme.

me en 15 minutes.

### Exemple 5

On prépare deux solutions aqueuses ayant les compositions suivantes :

5 Solution "A" :

eau	19 ml
solution aqueuse concentrée de verre soluble (matière sèche 37% en poids)	80 ml
triéthanolamine	1 ml

10 Solution "B" :

eau	85 ml
acide acrylique	15 ml
acide citrique	10 ml
peroxyde d'hydrogène complexé avec l'urée	4 g
15 méthylène-bis-acrylamide	0,5 g

On mélange les deux solutions l'une avec l'autre sous agitation intense. Un gel transparent homogène se forme en 18 minutes.

On mesure par des méthodes normalisées la résistance à la compression et la déformation des gels préparés selon les exemples et les essais comparatifs précédents. Le tableau 1 résume les résultats. On observe, d'après les données du tableau, que les gels préparés selon l'invention sont de qualité supérieure à ceux préparés par des procédés connus.

Tableau 1

Exemple n°	Résistance à la compression, kg/m <sup>2</sup>	Déformation %
1	21	48
2	23	55
3	15	60
4	19	64
5	17	51
Essai comparatif A	13	67
Essai comparatif B	2	5

Exemple 6

On utilise les solutions "A" et "B" dont les compositions sont données dans l'exemple 1 pour réparer une canalisation de la manière suivante :

5 Le tronçon de canalisation à traiter est représenté sur la figure 1. Le tronçon de canalisation limité par les puits 2 et 3 est convenablement nettoyé puis obturé au niveau des puits avec des bouchons de tuyaux 1. Ensuite, le tronçon de canalisation fermé est rempli d'une solution "A"  
10 par le puits 2. La solution "A" est stockée dans le réservoir 4. La pression nécessaire à l'injection de la solution dans les fuites, fissures et cavités est assurée par un remplissage des puits jusqu'à la hauteur appropriée. Selon les défauts de la canalisation, à travers lesquels la solution "A" s'infiltré et ressort, on maintient dans le puits  
15 2 une hauteur de solution d'environ 1-2 m. On remplit éventuellement une nouvelle fois le puits de solution. Au bout d'une période appropriée, en général environ 10-20 minutes, le reste du liquide est pompé du tronçon de canalisation  
20 pour être renvoyé dans le réservoir 4 par le puits 2.

Ensuite, comme on le voit sur la figure 2, on introduit la solution "B" depuis le réservoir 6 dans le tronçon de canalisation par le puits 2. De nouveau, la pression nécessaire à l'injection de la solution dans les fuites,  
25 fissures et cavités est assurée par le remplissage du puits jusqu'à la hauteur appropriée. Si c'est nécessaire, on rajoute de la solution. Au bout d'une période convenable, de préférence lorsque les infiltrations cessent, le reste du liquide est pompé pour être renvoyé dans le réservoir 6 par  
30 le puits 2 et les bouchons de tuyaux sont retirés. Ainsi, la réparation est terminée.

S'il convient de vérifier les résultats par des essais d'étanchéité au moyen d'eau ou d'air, cela peut être fait avant de retirer les bouchons de tuyaux. On peut tou-



tefois éviter ce contrôle de qualité en laissant la solution "B" dans le puits 2 pendant une durée appropriée. Lorsque le niveau de la solution dans le puits 2 ne s'abaisse pas pendant 15 minutes (ou que l'ampleur de l'abaissement est dans les limites prescrites tolérables), ceci indique que la canalisation est convenablement étanche.

Les solutions "A" et "B" infiltrées par les défauts, les joints ou les fissures inadmissibles de la canalisation forment un gel stable 5 à l'intérieur et/ou sur l'entourage de la canalisation traitée. Cela permet non seulement de boucher parfaitement les lignes phréatiques de la canalisation mais encore de solidifier le terrain qui l'entoure et de le rendre étanche. Par conséquent, les conditions de positionnement en terre de la canalisation s'améliorent aussi de façon considérable, ce qui constitue un facteur décisif en ce qui concerne la stabilité et la durée de vie des réseaux de canalisations.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour améliorer la résistance et l'imperméabilité des terrains et des structures construites en formant un hydrogel constitué par de l'acide silicique et un polymère organique gonflable réticulé dans ou sur le terrain ou la structure à traiter, caractérisé en ce que l'on met en contact une solution aqueuse d'un précurseur de gel d'acide silicique avec un monomère vinylique gélifiable hydrosoluble en présence d'un système catalyseur de polymérisation rédox, d'un agent réticulant pour le polymère obtenu, d'un acide organique polycarboxylique, éventuellement d'un adjuvant qui modifie la structure du gel formé et, éventuellement, d'un agent de remplissage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les constituants du mélange gélifiable sont mis en contact les uns avec les autres en mélangeant deux solutions aqueuses préparées au préalable.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'une des solutions aqueuses comprend le précurseur de gel d'acide silicique, le composant oxydant du système catalyseur rédox et, éventuellement, un adjuvant et/ou un agent de remplissage, et que l'autre solution aqueuse comprend le monomère vinylique hydrosoluble, l'agent réticulant, l'acide polycarboxylique, le composant réducteur du système catalyseur rédox et, éventuellement, un adjuvant et/ou un agent de remplissage.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'une des solutions aqueuses comprend le précurseur de gel d'acide silicique, le composant réducteur du système catalyseur rédox et, éventuellement, un adjuvant et/ou un agent de remplissage, et que l'autre solution comprend le monomère vinylique hydrosoluble, l'agent réticulant, l'acide polycarboxylique, le composant oxydant du système catalytique rédox sous forme masquée et, éventuellement, un adjuvant et/ou un agent de remplissage.

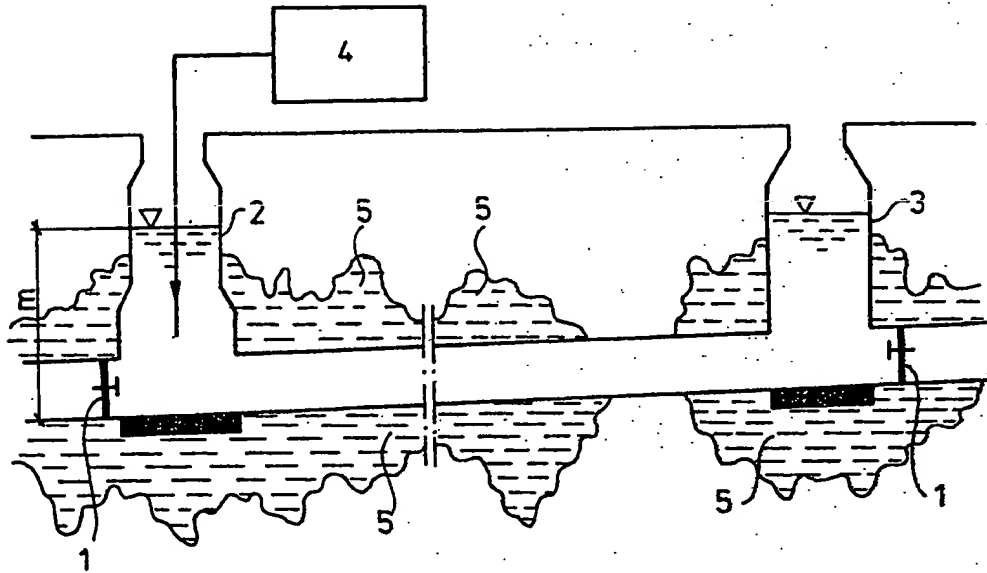


Fig.1

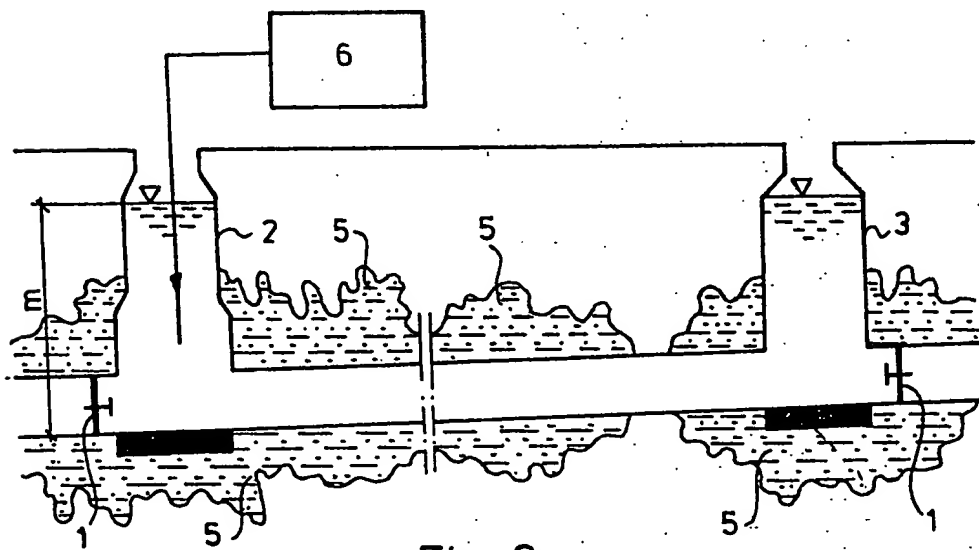


Fig.2